

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001206863 A**

(43) Date of publication of application: **31.07.01**

(51) Int. Cl

C07C 39/17
C07C 37/20
C07C 41/30
C07C 43/23
// C07B 61/00

(21) Application number: **2000015929**

(22) Date of filing: **25.01.00**

(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD**

(72) Inventor: **KAWASAKI SHINICHI**
YAMADA MITSUAKI
SUDA YASUHIRO

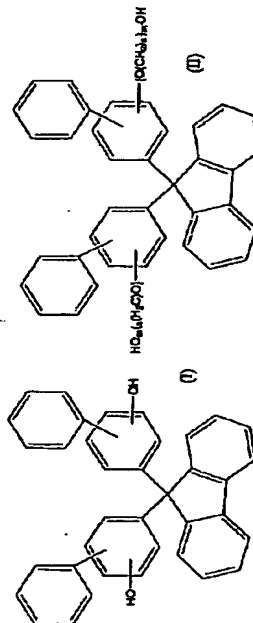
(54) FLUORENE COMPOUND AND METHOD FOR THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new fluorene compound giving polymer materials which are effective for the improvement in the refractive indexes of parts molded for optical uses, and for the heat resistance improvement, water or moisture absorption reduction and mechanical strength improvement of articles molded for the uses of electronic and electric devices, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: The fluorene compounds of the general formulas (I) and (II) [(n) and (n')] are each independently an integer of 1 to 6; (m) and (m') are each independently an integer of 1 to 6; (n) and (n') and (m) and (m') may be the same or different each other], and a method for producing the same.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-206863

(P2001-206863A)

(43) 公開日 平成13年7月31日 (2001.7.31)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

C 0 7 C 39/17

C 0 7 C 39/17

4 H 0 0 6

37/20

37/20

4 H 0 3 9

41/30

41/30

43/23

43/23

F

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2000-15929 (P2000-15929)

(22) 出願日

平成12年1月25日 (2000.1.25)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 川崎 真一

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 山田 光昭

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオレン化合物及びその製造方法

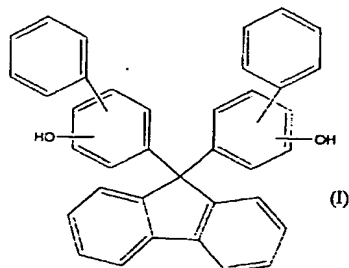
(57) 【要約】

(修正有)

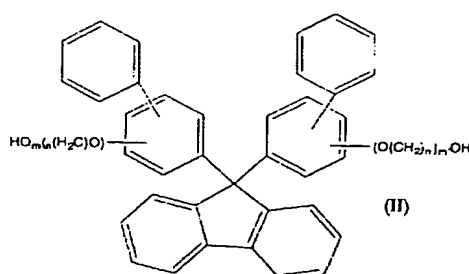
* 供する。

【課題】 新規なフルオレン化合物及びその製造方法を提

* 【解決手段】 一般式 I 及び II



(I)



(II)

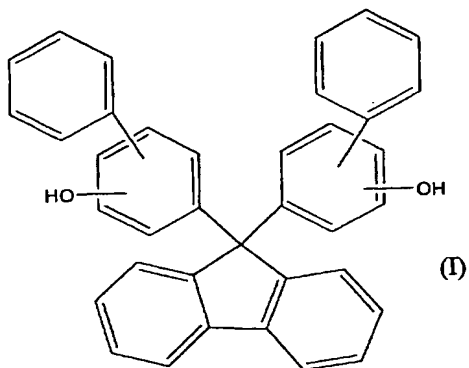
(n 及び n' は独立に 1 ~ 6 の整数、m 及び m' は独立に 1 ~ 6 の整数を示し、n 及び n' 並びに m 及び m' は相互に同じでも異なってもよい) のフルオレン化合物及びその製造方法。

【効果】 本フルオレン化合物を原料とした高分子材料は、光学用途に成形した部品の屈折率の向上、電子・電気機器用途に成形した物品の耐熱性向上、吸水・吸湿量の低減、機械的強度向上に効果的である。

【特許請求の範囲】

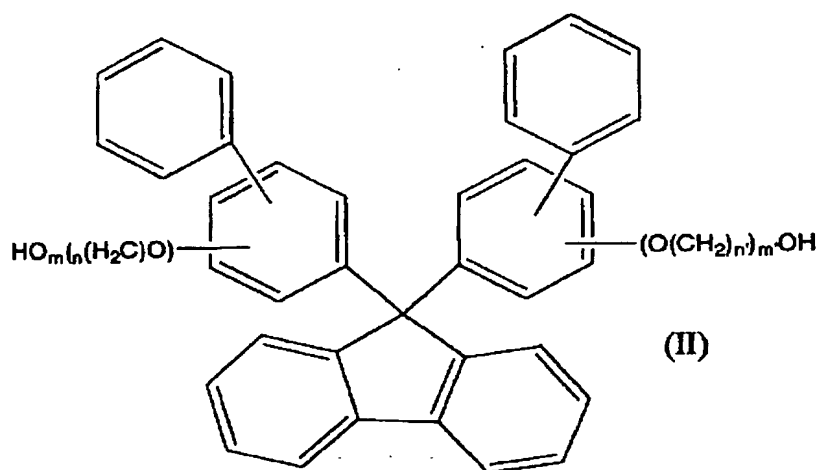
【請求項1】下記一般式(I)で表されるフルオレン化合物。

【化1】



10

*

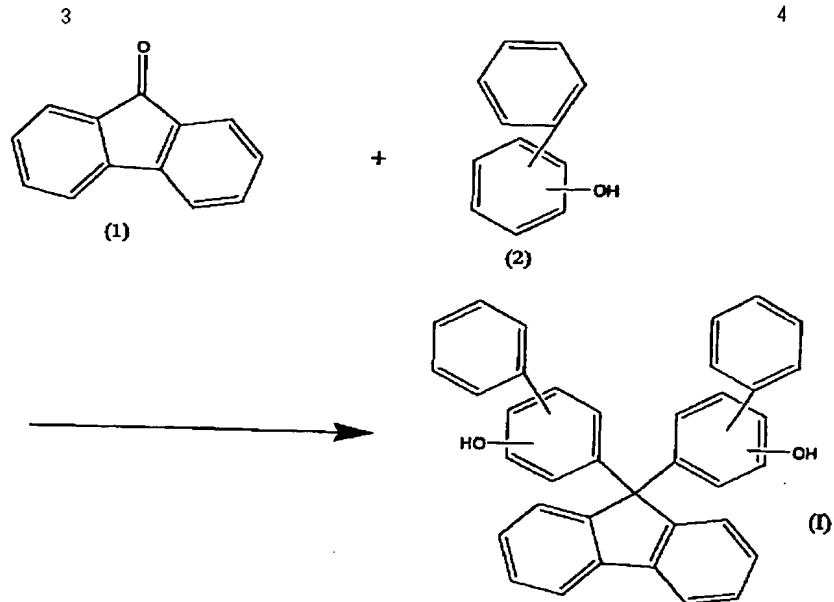


(式中、 n 及び n' は独立に1~6の整数、 m 及び m' は独立に1~6の整数を示し、 n 及び n' 並びに m 及び m' は相互に同じであっても、異なってもよい)で表されるフルオレン化合物。

【請求項3】 n 及び n' が1~3の整数、 m 及び m' が1である請求項2に記載のフルオレン化合物。

30 【請求項4】フルオレノン(1)とフェニルフェノール(2)をチオ酢酸又は β -メルカプトプロピオン酸、及び酸触媒(塩酸又は硫酸)の存在下で反応させることを特徴とする一般式(I)で表されるフルオレン化合物の製造方法。

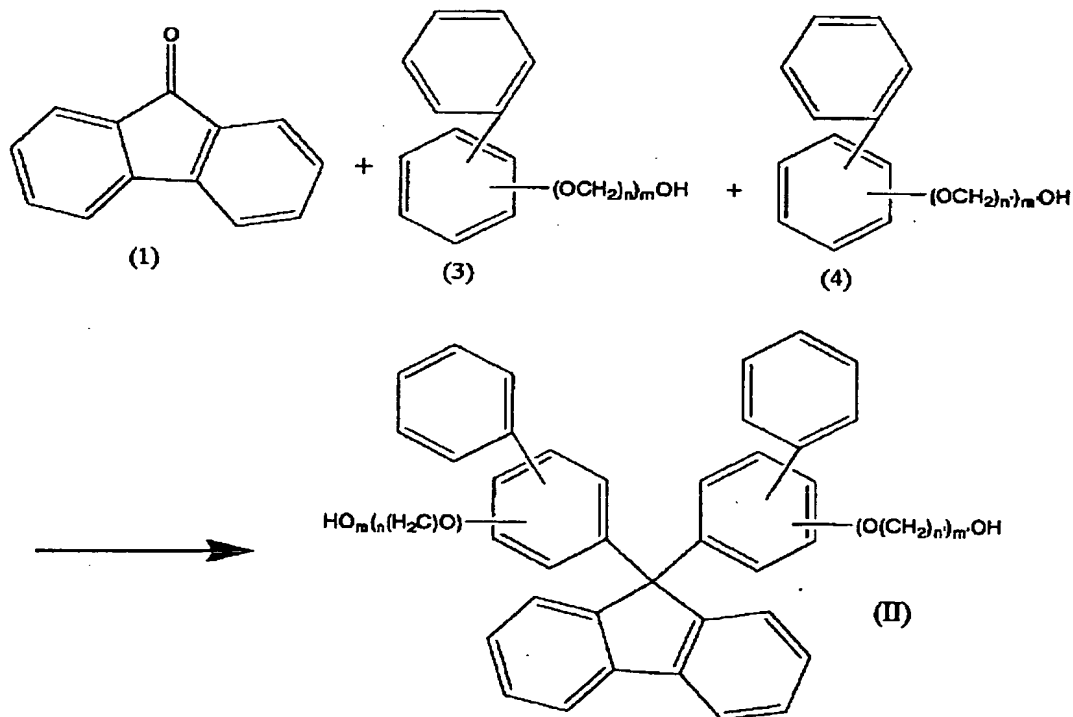
【化3】



【請求項5】フルオレノン(1)とフェノール誘導体(3)及び(4)を反応させることを特徴とする一般式 (II) で表

* されるフルオレン化合物の製造方法。

【化4】



(式中、 n 、 n' 、 m 及び m' は前記に定義されたとおりである。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なフルオレン化合物に関し、高分子材料や樹脂材料の原料、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂の原料、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂の原料、硬化剤、改質剤等として有用な新規なフルオレン化合物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】ポリカーボネート、ポリアリレート等の熱可塑性樹脂の原料、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂の原料、硬化剤、改質剤等として有用なフルオレン化合物として、2官能型のビスフェノールフルオレンなどが用いられているが、屈折率等の光学特性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、電気特性、機械特性、溶解性などの諸特性の一段の向上が求められている。特に光学用途に用いる場合には、高屈折率の材料が要請されている。

【0003】

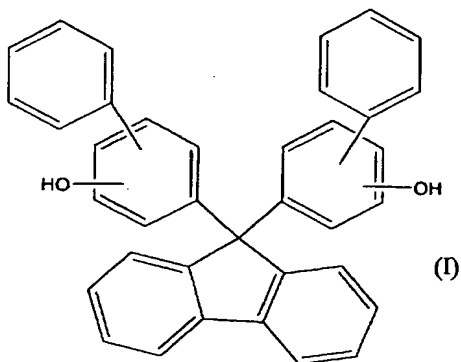
【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、以下に示すフルオレン化合物が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】本発明は下記の項1～項5に関する。

項1. 下記一般式(Ⅰ)で表されるフルオレン化合物。

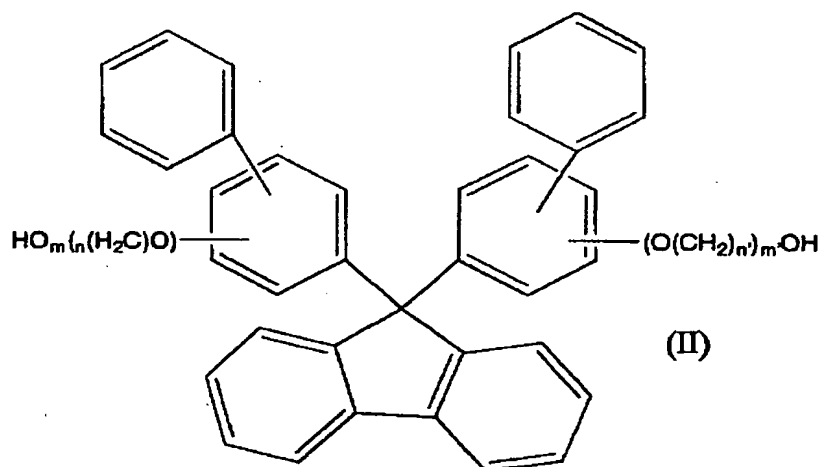
【0005】

【化5】



10

* 20



【0008】(式中、 n 及び n' は独立に1～6の整数、 m 及び m' は独立に1～6の整数を示し、 n 及び n' 並びに m 及び m' は相互に同じであっても、異なってもよい)で表されるフルオレン化合物。

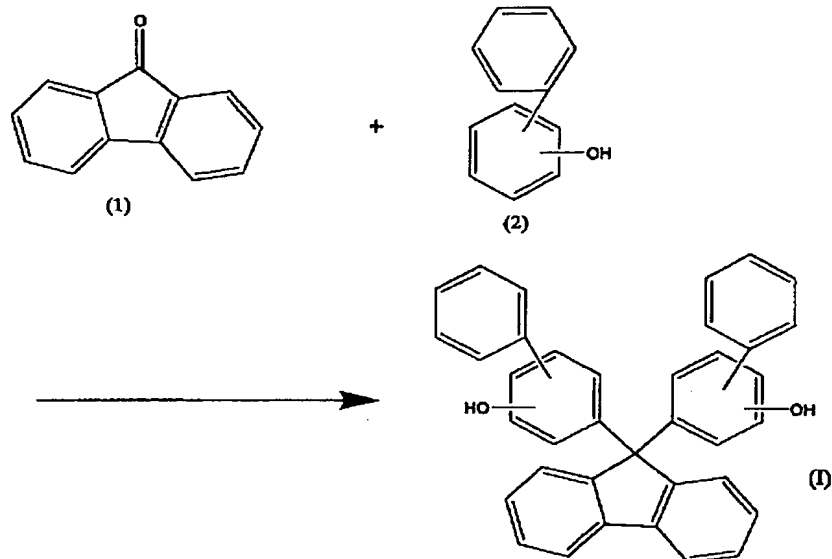
項3. n 及び n' が1～3の整数、 m 及び m' が1である請求項2に記載のフルオレン化合物。

項4. フルオレノン(1)とフェニルフェノール(2)を反応させることを特徴とする一般式(Ⅰ)で表されるフルオレン化合物の製造方法。

【0009】

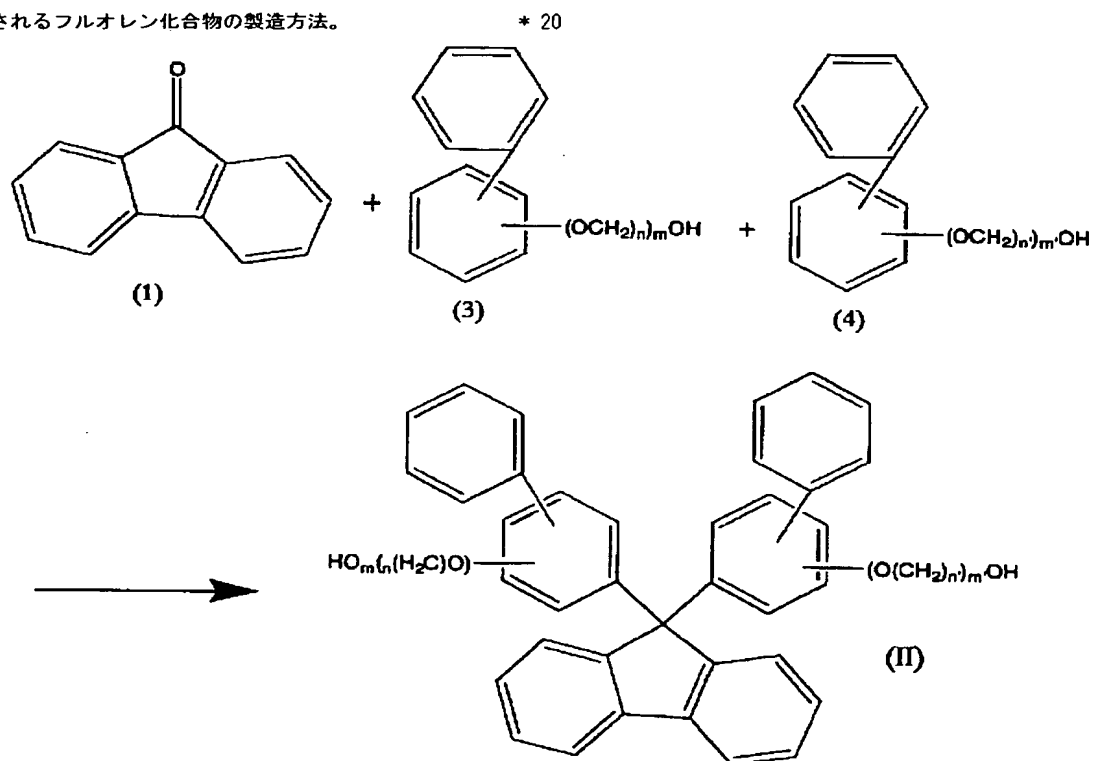
【化7】

40



【0010】項5. フルオレノン(1)とフェノール誘導体(3)及び(4)を反応させることを特徴とする一般式 (I) で表されるフルオレン化合物の製造方法。

* 【0011】
【化8】



【0012】(式中、 n 、 n' 、 m 及び m' は前記に定義されたとおりである。)

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の一般式 (I) の好ましい化合物を以下に示す。

- ・9,9-ビス-(3'-フェニル-4'-ヒドロキシフェニル)-フルオレン
- ・9,9-ビス-(2'-フェニル-4'-ヒドロキシフェニル)-フルオレン

ルオレン

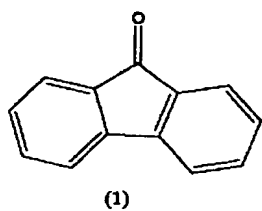
- ・9,9-ビス-(3'-フェニル-2'-ヒドロキシフェニル)-フルオレン
- ・9,9-ビス-(4'-フェニル-2'-ヒドロキシフェニル)-フルオレン
- ・9,9-ビス-(2'-フェニル-6'-ヒドロキシフェニル)-フルオレン
- ・9,9-ビス-(3'-フェニル-5'-ヒドロキシフェニル)-フルオレン

ルオレン

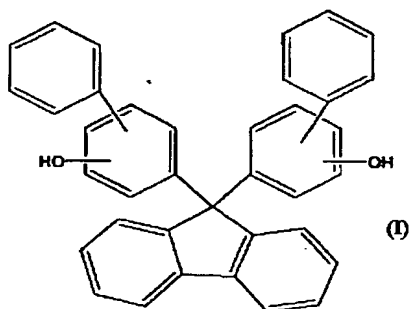
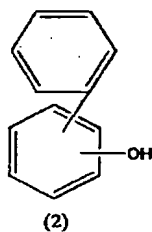
一般式 (II) のフルオレン化合物において、 n 及び n' は同一であるのが好ましく、 m 及び m' は同一であるのが好ましい。好ましい n 及び n' は 1~3 より好ましくは 2 である。好ましい m 及び m' は 1~3、より好ましくは 1 又は 2、特に好ましくは 1 である。

【0014】本発明の一般式 (II) の好ましい化合物を以下に示す。

- ・9,9-ビス-(3'-フェニル-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-フルオレン
- ・9,9-ビス-(2'-フェニル-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-フルオレン
- ・9,9-ビス-(3'-フェニル-2'-(2-ヒドロキシエトキシ)



+



【0016】フルオレノン(1) 1モルに対しフェニルフェノール(2) 2モルから過剰量を用い、適量のβ-メルカプトプロピオン酸又はチオ酢酸、及び適量の酸触媒(塩酸又は硫酸)の存在下に20~100℃で20分~24時間反応させることにより、目的とする一般式 (I) の化合物を得ることができる。

* フェニル)-フルオレン

- ・9,9-ビス-(4'-フェニル-2'-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-フルオレン
- ・9,9-ビス-(2'-フェニル-6'-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-フルオレン
- ・9,9-ビス-(3'-フェニル-5'-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-フルオレン

本発明の一般式 (I) の化合物は、以下の反応工程式 1 に従い製造することができる。

10 <反応工程式 1>

【0015】

【化9】

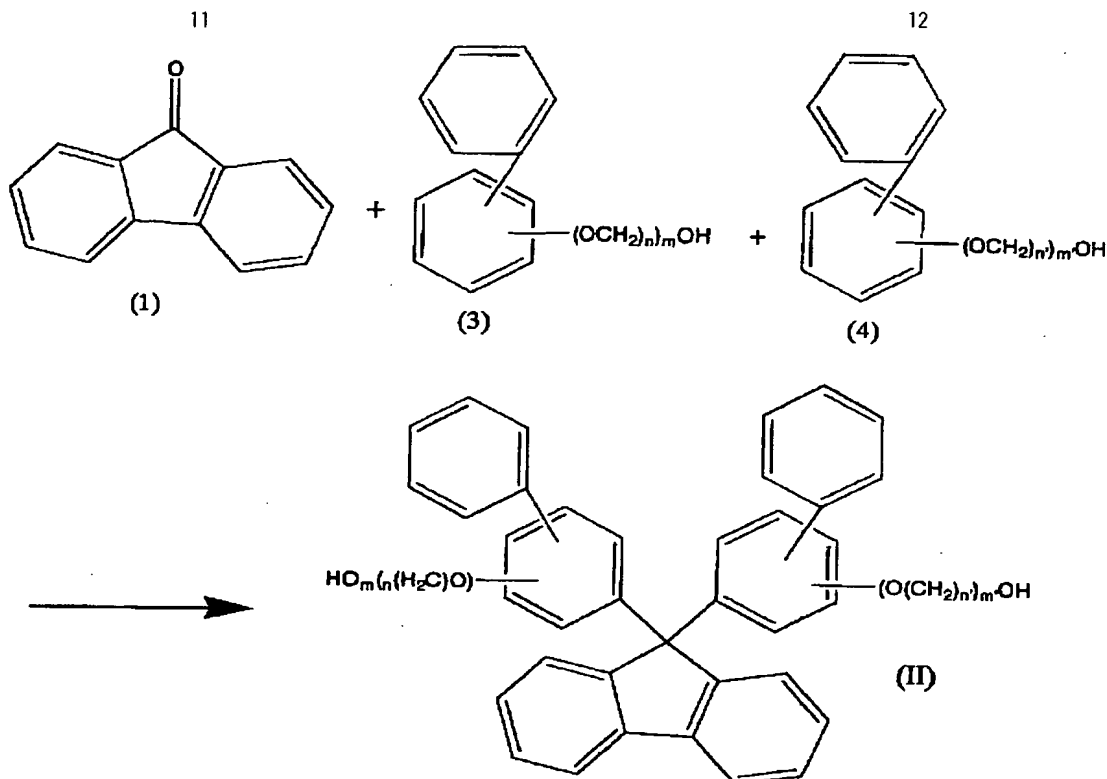
*

【0017】本発明の一般式 (II) の化合物は、以下の反応工程式 2 に従い製造することができる。

<反応工程式 2>

【0018】

【化10】



【0019】（式中、 n 、 n' 、 m 及び m' は前記に定義されたとおりである。）

フルオレノン(1)1モルに対しフェノール誘導体(2)、(3)を各1モルから過剰量用い、適量の β -メルカプトプロピオン酸又はチオ酢酸、及び適量の酸触媒（塩酸又は硫酸）の存在下に20～100℃で20分～24時間反応させることにより、目的とする一般式(II)の化合物を得ることができる。

【0020】

【発明の効果】本発明によるフルオレン化合物は、高分子材料や樹脂材料の原料、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリウレタン等の熱可塑性樹脂の原料、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂の原料、硬化剤、改質剤等として有用である。

【0021】特に、本発明による新規なフルオレン化合物は、屈折率等の光学特性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、電気特性、機械特性、溶解性等の諸特性に優れている。

【0022】本発明によるフルオレン化合物を原料として得られる高分子材料、樹脂材料は、低誘電率および低誘電正接を有し、誘電特性に優れる。また、高屈折率、高耐熱、低吸水性・低吸湿性であることから、本発明によるフルオレン化合物を原料として得られる高分子材料は、光学用途に成形した部品の屈折率の向上、電子・電気機器用途に成形した部品の耐熱性向上、吸水・吸湿量の低減、機械的強度向上に効果的である。

【0023】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とすると

ころをより一層明らかにする。

実施例 1

30 攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積1000m lの容器に純度99.5重量%のフルオレノン（フルオレンを液相空気酸化して得たもの）45g (0.25mol)と2-フェニルフェノール（和光純薬製）170g (1.0mol)を仕込み、チオール具体的には β -メルカプトプロピオン酸もしくはチオ酢酸0.2m lを加えて65℃まで加熱溶解させ、95%の硫酸40m lを10分かけて滴下する。反応液を65℃に加温したまま1時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後、反応液にメタノールもしくはイソプロピルアルコール200gを加えて60℃まで加温し、1時間攪拌を継続したあと30℃まで冷却し、純水900gを加えて得られた固形物を濾過し、乾燥させた。得られた化合物9,9-ビス-(3'-フェニル-4'-ヒドロキシフェニル)-フルオレンの純度は92.8%であり、収量は107.4g、収率は85.6%であった。得られた化合物の構造分析は次のとおりである。

40

マスマスペクトルの分子イオンピーク (m/e) : 502

赤外線吸収スペクトル (cm^{-1}) :

フルオレン骨格 : 1444, 739

フェノール : 3540, 1335, 1266

ベンゼン環 : 3028, 1897付近, 1597, 1500, 1484

ベンゼン環モノ置換体 : 1180, 1125, 1043, 750, 700

非対称三置換ベンゼン : 818

^1H-NMR ($CDCl_3$) δ : 6.8(2H,d), 6.9(2H,dd), 7.0(2H,d), 7.2(2H,TT), 7.3(12H,m), 7.5(2H,dd), 7.9(2H,dd)。

実施例 2

実施例 1 と同じ容器に純度 99.5 重量% のフルオレノン 45 g (0.25 mol) と 2-フェニルフェノール (和光純薬株式会社製) 170 g (1.0 mol) を仕込み、チオール具体的には β -メルカプトプロピオン酸もしくはチオ酢酸 0.2 ml を加えて 65°C まで加熱溶融させ、36% の塩酸 40 ml を 10 分かけて滴下する。反応液を 65°C に加温したまま 1 時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後、反応液にメタノールもしくはイソプロピルアルコール 200 g を加えて 60°C まで加温し、1 時間攪拌を継続した。次に純水 200 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた。得られた化合物 9,9-ビス-(3'-フェニル-4'-(2-ヒドロキシフェニル))-フルオレンの純度は 91.6% であり、収量は 104.42 g であり、収率は 83.21% であった。

実施例 3

実施例 1 と同じ容器に純度 99.5 重量% のフルオレノン 45 g (0.25 mol) と 2-フェニルフェノール (和光純薬株式会社製) 102 g (0.6 mol)、トルエン 135 g をそれぞれ仕込み、チオール具体的には β -メルカプトプロピオン酸もしくはチオ酢酸 0.2 ml を加えて 65°C まで加熱溶融させ、95% の硫酸 40 ml を 10 分かけて滴下する。反応液を 65°C に加温したまま 1 時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後、反応液にメタノールもしくはイソプロピルアルコール 100 g を加えて 60°C まで加温し、1 時間攪拌を継続した。次に純水 900 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた。得られた化合物 9,9-ビス-(3'-フェニル-4'-(2-ヒドロキシフェニル))-フルオレンの純度は 93.3% であり、収量は 102.6 g であり、収率は 81.8% であった。

実施例 4

攪拌機、冷却管及びビュレットを備えた内容積 1000 ml の容器に純度 99.5 重量% のフルオレノン (フルオレンを液相空気酸化して得たもの) 100 g (0.6 mol) と *o*-フェニルフェノール (2-ヒドロキシエチル) エーテル 480 g (2.2 mol) を仕込み、チオール具体的には β -メルカプトプロピオン酸もしくはチオ酢酸 0.5 ml を加えて 65°C まで加熱溶融させ、95% の硫酸 80 ml を 10 分かけて滴下する。反応液を 65°C に加温したまま 1 時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後、反応液にメタノールもしくはイソプロピルアルコール 600 g を加えて 60°C まで加温し、1 時間攪拌を継続したあと 30°C まで冷却し、純水 300 g を加えて得られた固形物を濾過し、乾燥させた。得

られた化合物 9,9-ビス-(3'-フェニル-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-フルオレンの純度は 92.3% であり、収量は 295.9 g、収率は 83.6% であった。得られた化合物の構造分析は次のとおりである。

マスマスペクトルの分子イオンピーク (m/e) : 590

赤外線吸収スペクトル (cm^{-1}) :

フルオレン骨格 : 1448, 745

脂肪族第一級アルコール : 3437, 2970 付近, 1050

ベンゼン環 : 3033 付近, 1897 付近, 1597, 1500, 1484

10 脂肪族-芳香族混合エーテル : 1237, 1150

ベンゼン環モノ置換体 : 750, 700

実施例 5

実施例 1 と同じ容器に純度 99.5 重量% のフルオレノン 100 g (0.6 mol) と *o*-フェニルフェノール (2-ヒドロキシエチル) エーテル 480 g (2.2 mol) を仕込み、チオール具体的には β -メルカプトプロピオン酸もしくはチオ酢酸 0.5 ml を加えて 65°C まで加熱溶融させ、36% の塩酸 40 ml を 10 分かけて滴下する。反応液を 65°C に加温したまま 1 時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後、反応液にメタノールもしくはイソプロピルアルコール 600 g を加えて 60°C まで加温し、1 時間攪拌を継続した。次に純水 300 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた。得られた化合物 9,9-ビス-(3'-フェニル-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-フルオレンの純度は 95.3% であり、収量は 303.0 g であり、収率は 85.6% であった。

実施例 6

実施例 1 と同じ容器に純度 99.5 重量% のフルオレノン 100 g (0.6 mol) と *o*-フェニルフェノール (2-ヒドロキシエチル) エーテル 321 g (1.5 mol)、トルエン 135 g をそれぞれ仕込み、チオール具体的には β -メルカプトプロピオン酸もしくはチオ酢酸 0.5 ml を加えて 65°C まで加熱溶融させ、95% の硫酸 40 ml を 10 分かけて滴下する。反応液を 65°C に加温したまま 1 時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後、反応液にメタノールもしくはイソプロピルアルコール 200 g を加えて 60°C まで加温し、1 時間攪拌を継続した。次に純水 600 g を加えて反応生成物を析出させ、室温まで冷却した後、濾過を行って分離した。得られた固形物を濾過し、乾燥させた。得られた化合物 9,9-ビス-(3'-フェニル-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-フルオレンの純度は 94.1% であり、収量は 288.9 g であり、収率は 81.6% であった。

フロントページの続き

(72)発明者 須田 康裕

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA01 AA02 AB46 AB84 AC25

BA28 BA36 BA37 BA52 FC56

FE13 GP01 GP03

4H039 CA40 CA41 CD10 CD40